Aula

# 6

# TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Marcelo Oliveira Rodrigues

## METAS

Discutir os fundamentos da ligação covalente sob a óptica da Teoria do Orbital Molecular - TOM; aplicar a Teoria do Orbital Molecular para moléculas homonucleares e heteronucleares diatômicas.

## OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir os princípios da mecânica quântica que fundamentam a TOM;
avaliar como a simetria e o tipo de orbital atômico influenciam na formação de OM
definir Ordem de Ligação;
descrever a TOM em moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares;
estimar a energia dos orbitais moleculares; e
avaliar o efeito da carga nuclear efetiva sobre as energias dos orbitais moleculares.

## PRÉ-REQUISITOS

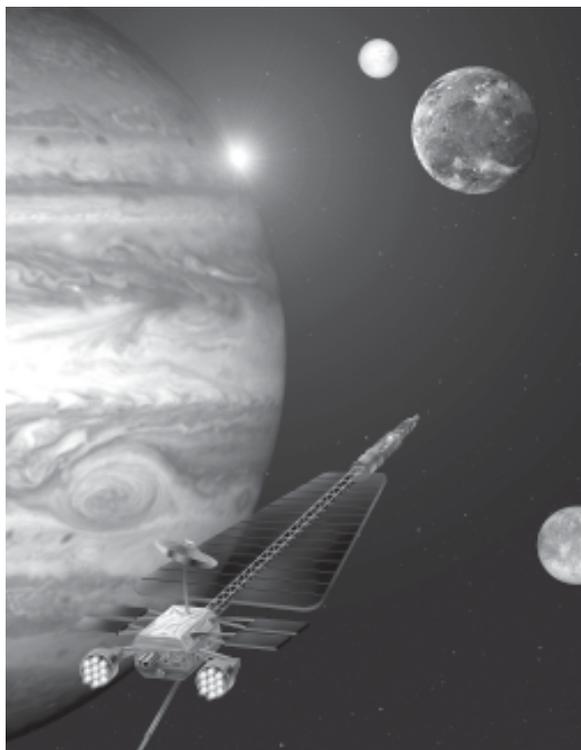
Equação de Schrödinger e números quânticos;
conceitos de ligação química;
propriedades dos elementos da tabela periódica;
simetria de Orbitais Atômicos.

Teoria orbital (Fonte: http://antwrp.gsfc.nasa.gov).

# INTRODUÇÃO

Nesta aula serão abordados os fundamentos da ligação covalente sob a perspectiva da Teoria do Orbital Molecular, TOM. Ao contrário da ligação covalente localizada e os pares isolados de valência da Teoria de Ligação de Valência, a TOM admite que os orbitais atômicos puros, localizados nos átomos de uma molécula, combinam-se para produzir um novos orbitais pertencente à molécula. Esses novos orbitais são denominados como orbitais moleculares. A TOM prevê corretamente as estruturas eletrônicas de moléculas que não seguem as suposições de emparelhamento de elétrons proposta por Lewis. Além disso o TOM consegue esclarecer as propriedades magnéticas apresentadas por determinadas moléculas como $O_2$, que através da TLV não podem ser explicadas.

Podemos utilizar alguns conceitos da TOM para explicar a formação da ligação covalente. Vimos que quando um elétron está ocupando um orbital molecular ligante , ele tem possui um potencial coulômbico menor do que quando ele ocupava um orbital atômico. Em conseqüência disto, a resultante é uma força de atração entre os átomos, o que configura a formação da ligação química. No entanto elétrons que ocupam orbitais moleculares antiligantes contribuem de maneira oposta, logo contribuem para repulsão entre os átomos. Nesta aula iremos discutir como formar OM em moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares, avaliar a energias dos orbitais devido ao efeito da carga nuclear.

Teoria orbital (Fonte: http://www.ccvalg.pt).

# TEORIA DA REPULSÃO DOS PARES ELETRÔNICOS DA CAMADA DE VALÊNCIA (TRPECV)

A TRPECV propõe que a geometria de uma determinada molécula pode ser determinada, principalmente, pela repulsão dos pares de elétrons ocupantes de orbitais, essencialmente, localizados ao redor de um átomo central e de maneira que a distancia média entre os respectivos pares de elétrons seja a maior possível. É importante destacar que a natureza desta repulsão não é puramente eletrostática como Lewis acreditava, mas também possui natureza quântica, visto que o princípio de exclusão de Pauli afirma que elétrons com o mesmo valor do número quântico de spin ($m_s$) tendem a se manterem afastados o máximo possível.

Inicialmente, iremos observar o caso em o átomo possui 8 elétrons na camada de valência, onde 4 possuem spin +1/2 e os outros 4 possuem spin -1/2. De acordo com o princípio de Pauli as posições mais prováveis para que os 4 elétrons com spin +1/2 mantenham a maior distancia possível um do outro são os vértices de um tetraedro, como mostrado na Figura 1 (o mesmo raciocínio deve ser aplicado para os 4 elétrons que possuem spin -1/2). No caso de átomos ou íons livres, Ne, Xe, $Cl^-$, $S^{2-}$ ou $O^{2-}$, o arranjo tetraédrico dos elétrons com mesmo número quântico de spin não possui orientação fixa, logo, estes elétrons podem ser encontrados em qualquer região do orbital de valência, em outras palavras, a distribuição de densidade eletrônicas de elétrons com o mesmo spin é esférica. Somente baseado no princípio de Pauli não seria possível descrever um arranjo preferencial de uma série de elétrons com o mesmo spin em relação à outra. No entanto, a repulsão eletrostática reforça a idéia de arranjos tetraédricos distintos para elétrons com spins iguais, de maneira que as duas séries elétrons ocupam alternadamente os vértices de um cubo (Figura 1 (c)). Novamente, o relativo arranjo cúbico não tem orientação fixa, logo a distribuição total dos elétrons no orbital de valência é esférica.

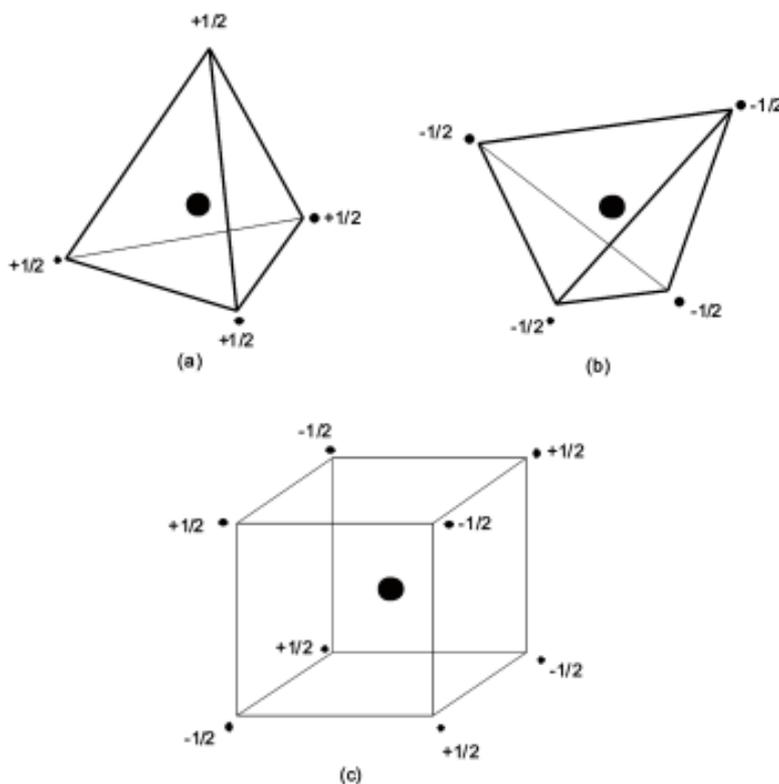



Figura 1: Mais provável arranjo dos elétrons de: (a) spin +1/2; (b) spin -1/2; (c) duas séries de elétrons alternadas nos vértices de um cubo.

Com a formação de uma molécula a distribuição eletrônica esférica de um átomo livre é perturbada pelo(s) átomo(s) com que ele se combina. Como exemplo, vamos discutir o caso do íon esférico $O^{2-}$ que durante a formação da molécula de água combina-se com dois prótons. Baseado no princípio de Pauli, cada próton $H^+$ atrai dois elétrons de spins opostos fazendo com que os distintos tetraedros sejam coincidentes, logo 4 pares de elétrons são formados, sendo dois pares responsáveis pelas ligações entre o oxigênio e dois átomos de hidrogênio, enquanto os outros dois pares permanecem isolados (livres). Ao contrário do íon $O^{2-}$ isolado, a molécula de $H\text{-}_2O$ possui 4 regiões distintas, fixadas no espaço em relação aos átomos de hidrogênio, em que é mais provável encontrar pares de elétrons, Figura 2.

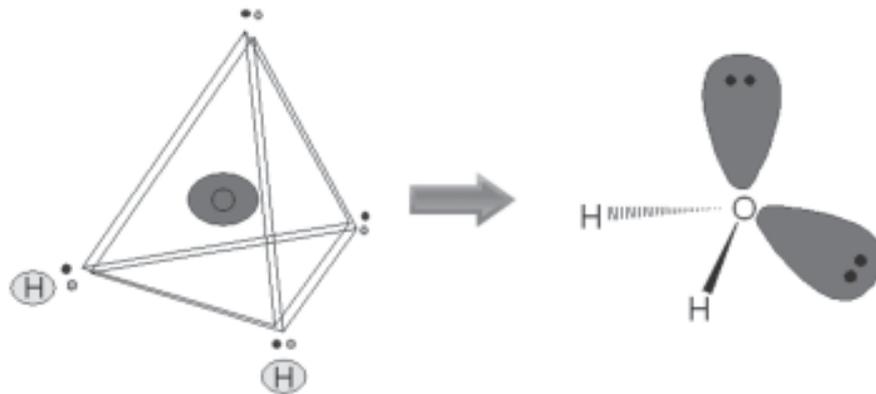



Figura 2: Emparelhamento dos elétrons com spins opostos na molécula de $H_2O$.

Similarmente podemos aplicar o mesmo raciocínio para os íons livres $N^{3-}$ e $C^{4-}$ interagindo com 3 e 4 prótons respectivamente. Na molécula do $NH_3$ o átomo de nitrogênio possui um par de elétrons que não participa da ligação química, enquanto no $CH_4$ todos os pares de elétrons do carbono participam das ligações químicas (Figura 3).

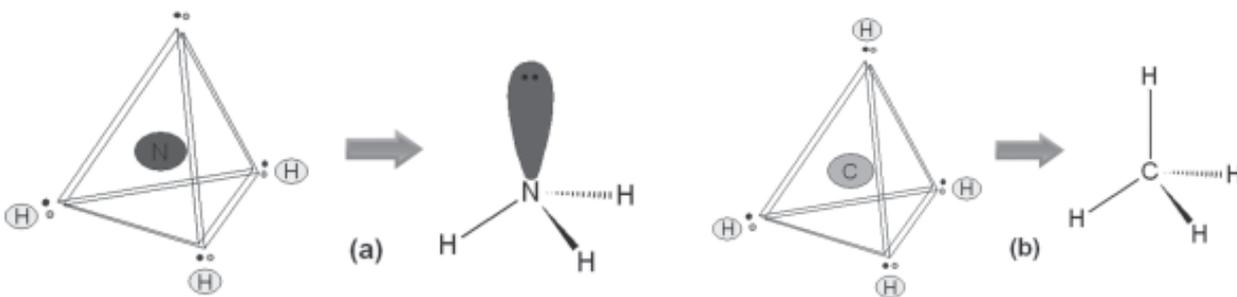



Figura 3: Emparelhamento dos elétrons nas moléculas de: (a) $NH_3$; (b) $CH_4$.

Agora vamos assumir que um próton ($H^+$) combine com o íon $Cl^-$ para formar a molécula do ácido clorídrico (HCl). Como descrito anteriormente, dois elétrons de spins oposto são juntos para formar a ligação química, porém os dois tetraedros formados pelos elétrons de spins opostos permanecem livres para girar ao redor do eixo da ligação química do HCl, como ilustrado na Figura 4.

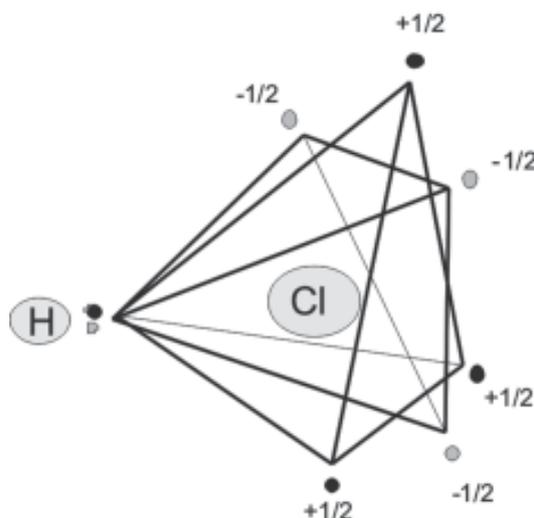



Figura 4: Mais provável arranjo dos elétrons no orbital de valência do cloro na molécula de HCl.

A partir dos exemplos discutidos até então, é fundamental constatarmos que quando dois elétrons de spins contrários são emparelhados, independe se são pares responsáveis pela ligação química ou pares de elétrons não compartilhados, eles tornam-se suficientemente localizados em uma determinada região do espaço onde há uma grande probabilidade de serem encontrados. Esta fração do espaço ao redor do elemento central pode ser definida como região de domínio de elétrons. Vale destacar, que estas regiões de domínio de elétrons são importantes para definir a geometria molecular.

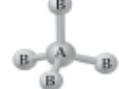
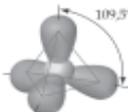
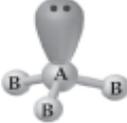
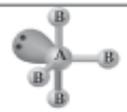
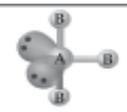
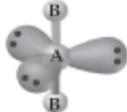
## GEOMETRIA MOLECULAR E TRPECV

Como discutido anteriormente, a geometria de uma molécula é definida pelas posições nos núcleos dos átomos que a constitui. Ou seja, geometria da molécula depende profundamente das orientações espaciais dos *x* pares elétrons envolvidos nas ligações químicas, enquanto os pares de elétrons não compartilhados  apenas influenciam de maneira menos efetiva. Admita a seguinte notação $AB_xE_y$ para molécula mais simples, onde:
*A*-— representa o átomo central;
*B*— representa o segundo átomo ou grupo de átomos ligado ao central
*x*— representa o número de pares de elétrons partilhado entre *A* e *B,* também pode ser interpretado como o número de átomos ou grupo de átomo ligado ao elemento central;
*y*-— representa o número de pares de elétrons não partilhados inerentes ao átomo central.

Logo, de acordo com essa notação  uma molécula em que *x* átomos independentes *B*, se ligam  ao elemento central  e em que este dispões ainda um número *y* de pares de elétrons não partilhados.

Na Tabela 1 é mostrado a previsão da geometria de diversas moléculas do tipo $AB_xE_y$ pela RPECV.

**Tabela 1:** Geometria Molecular em função do número de domínio de elétrons.

| N° de domínio de elétrons | Distribuição espacial do domínio de elétrons | Geometria Molecular | Geometria | Tipo ($AB_xE_y$) | Exemplo |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Linear | | Linear | $AB_2$ | $BeH_2$, $CO_2$, $CS_2$, $BeCl_2$ |
| 3 | Trigonal Plana | | Trigonal Plana | $AB_3$ | $BF_3$, $AlCl_3$ |
| | | | Angular | $AB_2E_1$ | $PbCl_2$, $SnCl_2$ |
| 4 | Tetraédrica | | Tetraédrica | $AB_4$ | $CH_4$, $CCl_4$ |
| | | | Pirâmide Trigonal | $AB_3E_1$ | $NH_3$, $PH_3$, $NF_3$ |
| | | | Angular | $AB_2E_2$ | $H_2O$, $H_2S$ |
| 5 | Bipirâmide Trigonal | | Bipirâmide Trigonal | $AB_5$ | $PCl_5$ |
| | | | Tetraédrica Irregular, "gangorra" | $AB_4E_1$ | $SeCl_4$ |
| | | | Em forma de "T" | $AB_3E_2$ | $BrF_3$, $ClF_3$ |
| | | | Linear | $AB_2E_3$ | $XeF_2$, $I_3^-$ |
| 6 | Octaédrica | | Octaédrica | $AB_6$ | $SF_6$, $SeF_6$ |
| | | | Piramidal Quadrada | $AB_5E_1$ | $BrF_5$ |
| | | | Quadrática Plana | $AB_4E_2$ | $PtCl_4$, $XeF_4$ |

Até o presente momento, vimos a geometria de moléculas de 2 à 6 domínios de elétrons, porém vamos considerar em que á 7, onde 6 pares participam da ligação química e 1 par não esta compartilhado. Neste caso em especial a geometria não seria octaédrica, contudo podemos encontrar algumas moléculas nestas condições, por exemplo, $TeCl_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$, $SbBr_6^{2-}$ que possuem geometria octaédrica perfeita. Isto pode ser explicado, admitindo que a repulsão entre os seis átomos ligados ao elemento central condiciona a geometria de tal maneira que não há espaço para o par de elétrons não compartilhado, de tal maneira, que este tem que adotar uma distribuição esférica. Contudo, em casos em que o elemento central, *A*, possui volume considerável ou os 6 átomos *B* são bastante pequenos, é possível que haja espaço para o par de elétrons não compartilhado, portanto, a geometria adotada seria destorcida da octaédrica. Um bom exemplo é o hexafluoreto de xenônio, $XeF_6$, que apesar de não se ter a estrutura determinada por investigações de raios-X, existe evidencias que a geometria seja um octaedro distorcido, como ilustrado na Figura 5.

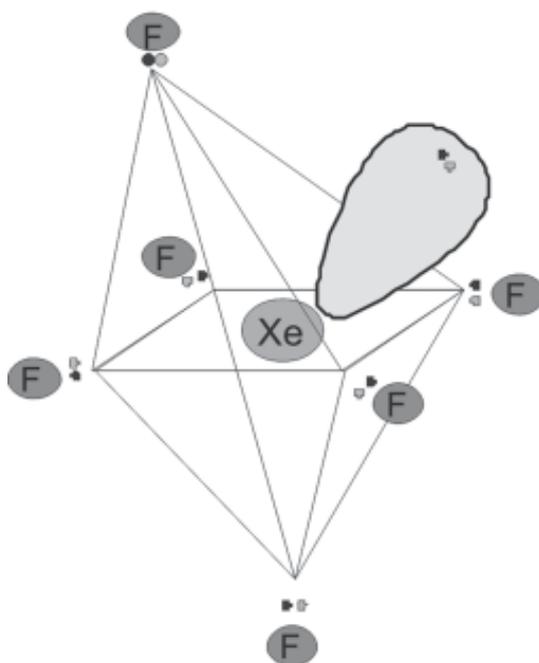



Figura 5: Octaedro distorcido proposta para o $XeF_6$.

## EFEITO DOR DE ELÉTRONS NÃO COMPARTILHADO

Ao longo da nossa discussão identificamos que os pares de elétrons que estão envolvidos nas ligações químicas são os principais responsáveis pelo arranjo geométrico da molécula. Contudo, agora iremos refinar o modelo RPECV para justificarmos as pequenas distorções da geome-

tria ideal. Para exemplificar iremos discutir o caso das seguintes moléculas, $CH_4$, $NH_3$ e $H_2O$, que por sua vez possuem distribuição espacial do domínio de elétrons tetraédrica, mas seus respectivos ângulos de ligação apresentam pequenas discrepâncias, Figura 6.

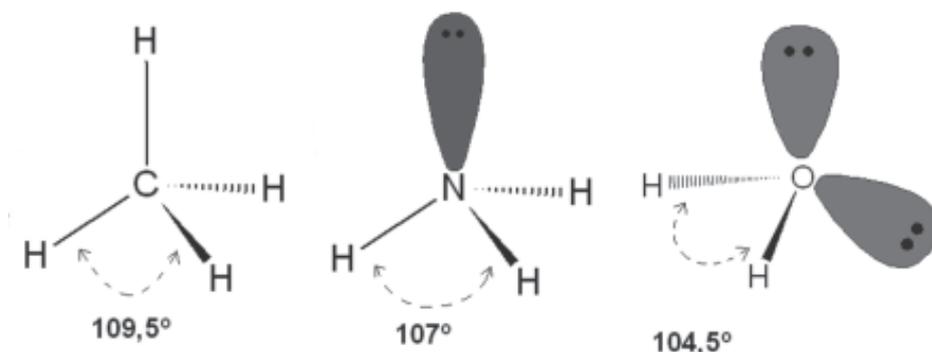



Figura 6: Distorções dos ângulos de ligação das moléculas de $NH_3$ e $H_2O$.

Observe que o ângulo de ligação diminui com aumento do número de pares não ligantes, isto pode ser justificado devido ao fato da a região de domínio de elétrons não compartilhados ocuparem um maior volume de espaço, pois esta região sofre atração apenas do núcleo do átomo central. Isto implica que a região de domínio de elétrons não compartilhados exerce forte repulsão sobre as regiões adjacentes que tendem a comprimir os ângulos de ligação.

## PRINCÍPIOS DA TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Assim como foi abordado na descrição da estrutura eletrônica dos átomos, nos iremos fazer algumas considerações. Inicialmente, vamos assumir que a função de onda Ø de *N* elétrons de uma molécula pode ser escrito como sendo um produto da função de onda dos *N* funções de onda de um elétron, como mostrado na equação 1:

$$\Psi_{(r1,\, r2 \ldots rN)} = \psi_{(r1)}\, \psi_{(r2)} \cdots \psi_{(N)} \qquad \textbf{(1)}$$

Estas funções de onda de um elétron expresso na equação (1) são os orbitais moleculares. De maneira simples, a equação (1) expressa que o elétron 1 está descrito com sendo a função de onda $Ø_{(r1)}$, o elétron 2 pela função de onda $Ø_{(r2)}$ e assim por diante. Da mesma forma, vimos que no caso de átomos o quadrado da função de onda de um elétron descreve a distribuição da probabilidade para o elétron da molécula,

logo, um elétron que ocupa um orbital molecular da molécula é tem maior probabilidade de ser encontrado na região onde o orbital apresenta maior amplitude.

Quando um elétron de um átomo encontra-se próximo do núcleo, a função de onda do elétron é descrita como sendo a de um orbital atômico do átomo. Por exemplo, quando um elétron está próximo do núcleo de um átomo de hidrogênio, H, sua função de onda é como orbital *1s* do átomo H. Aplicando esse raciocínio às moléculas, podemos admitir que os orbitais moleculares são resultados das sobreposições dos orbitais atômicos de cada átomo da molécula, ou seja, o orbital molecular é formado pela Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA).

A terceira aproximação da TOM considera que apenas os orbitais atômicos de valência são usados na construção de orbitais moleculares. Deste modo, os orbitais moleculares para a molécula do $H_2$ são construídos pela combinação linear dos dois orbitais atômicos do hidrogênio *1s*, como mostrado na equação (2).

$$\psi = c_A \Phi_{1s}(\mathrm{A}) + c_B \Phi_{1s}(\mathrm{B}) \qquad (2)$$

Onde: $\ddot{O}_{1s}$ são os orbitais atômicos dos átomos de hidrogênio (A) e (B);
$c_A$ e $c_B$ são os coeficientes de contribuição linear de cada orbital atômico para formação do orbital molecular, vale destacar que quanto maior for o valor de $c^2$, maior será a contribuição daquele orbital atômico para formação do Orbital Molecular.

No caso da molécula de $H_2$, temos que uma contribuição igualitária de cada orbital atômico *1s*, ou seja, $c_A^2 = c_B^2$. Especificamente os para o $H_2$ temos que $c_A = c_B = 1$, imediatamente podemos reescrever a equação (2) como:

$$\psi_+ = \Phi_{1s}(\mathrm{A}) + \Phi_{1s}(\mathrm{B}) \qquad (3)$$

A equação (3) descreve a o orbital molecular de menor energia, porém os valores $c_A = +1$ e $c_B = -1$ satisfazem a relação $c_A^2 = c_B^2$, logo temos:

$$\psi_- = \Phi_{1s}(\mathrm{A}) - \Phi_{1s}(\mathrm{B}) \qquad (4)$$

É importante observamos que os sinais dos coeficientes de contribuição linear dos orbitais atômicos desempenham papel fundamental na determinação da energia dos orbitais moleculares. Na realidade, os sinais de *c* refletem se a combinação das funções de onda de dois orbitais atômicos irá gerar interferência construtiva ou destrutiva, ou seja, se haverá aumento ou redução de densidade eletrônica naquela região da molécula.

Finalmente, quatro pontos precisam ser destacados:
- Da mesma forma que nos caso de Orbitais Atômicos, AO, os elétrons são distribuídos nos orbitais moleculares respeitando a regra de Hund e o princípio de exclusão de Pauli.
- O número total de Orbitais Moleculares, OM, de uma molécula é sempre igual ao número de orbitais atômicos fornecidos pelos que se combinam átomos.
- As combinações de Orbitais Atômicos para formar OM, dependem das respectivas simetrias e energias.
- Os OA se combinam para formar OM de forma mais eficaz quando possuem energia semelhante.

## ORBITAL MOLECULAR % LIGANTE E ANTILIGANTE

A sobreposição de dois orbitais atômicos leva a formação de dois orbitais moleculares, o Orbital Molecular Ligante, com menor energia em relação aos orbitais atômicos que o geraram, e o Orbital Molecular Antiligante, com energia superior em relação aos orbitais atômicos.

O Orbital Molecular Ligante, $\phi_+$, é assim designado, pois contribui para redução da energia potencial da molécula quando ocupado por elétrons. Em termos de ligação química, o caráter ligante do $\phi_+$ tem origem na interferência construtiva gerada pela combinação de dois orbitais atômicos, aumentando assim, a amplitude da função de onda entre os dois núcleos. Consequentemente, um elétron que ocupa um orbital molecular ligante tem uma maior probabilidade de ser encontrado na região internuclear (Figura 7).

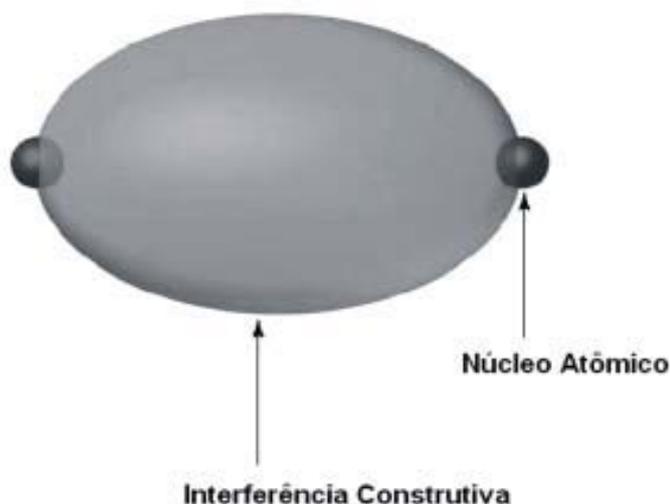



Figura 7: Orbitais Moleculares Ligante. Aumento da probabilidade de encontrar um elétron na região internuclear (Fonte: Referência 6).

Já o Orbital Molecular Antiligante, $\phi_-$, contribui para o aumento da energia potencia da molécula, caso esteja ocupado por elétrons. Isto se deve, devido à interferência destrutiva originada pela sobreposição de dois orbitais atômicos, que por sua vez, cancela a amplitude da função de onda produzindo um nodo (plano nodal) na região internuclear, como ilustrado na Figura 8. O elétron que ocupa um Orbital Molecular Antiligante não contribui para formação da ligação química.

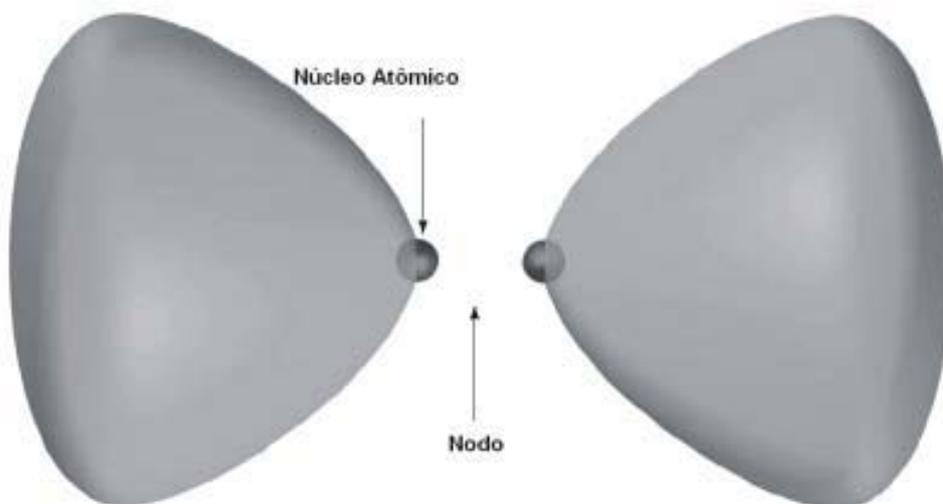



Figura 8: Orbitais Moleculares Antiligante. Redução da probabilidade de encontrar um elétron na região internuclear devido à formação do Plano Nodal (Fonte: Referência 6).

No caso da molécula do $H_2$, a evidência experimental da diferença de energia, *gap*, entre os orbitais moleculares ligante e antiligante tem origem na observação da absorção energia em 109 nm (11,4 eV) que pode ser atribuída a transição eletrônica de um elétron que ocupa um orbital de menor energia ( Orbital Molecular Ligante) para um outro de maior energia (Orbital Molecular Antiligante). A Figura 9 ilustra o diagrama de energia dos Orbitais Moleculares da molécula do $H_2$ e moléculas análogas.

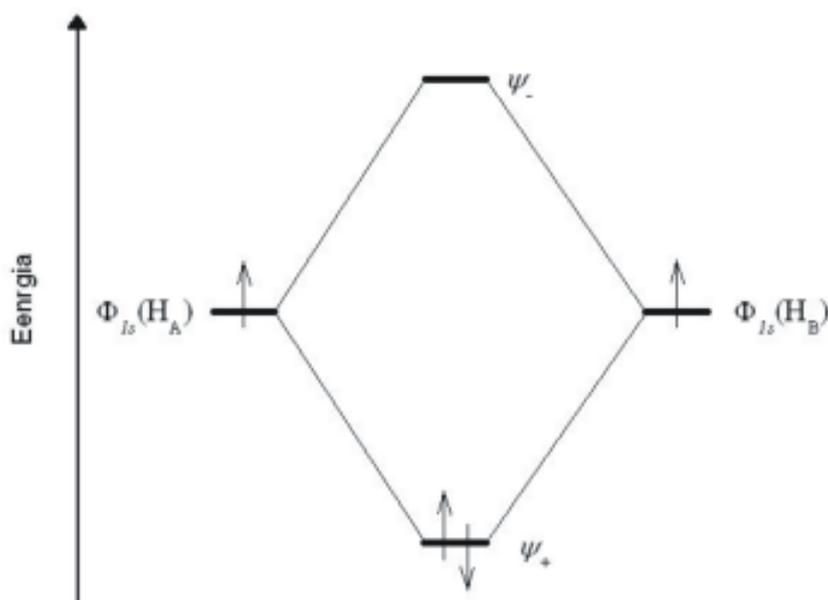



Figura 9: Diagrama de energia para a molécula do $H_2$ ou moléculas análogas.

## ORBITAIS MOLECULARES E SIMETRIA

Como discutimos anteriormente, os Orbitais Moleculares são formados pela sobreposição de orbitais atômicos, no entanto não mencionamos que a construção dos Orbitais Moleculares depende da simetria dos orbitais atômicos envolvidos. Nós podemos formar orbitais do tipo *ó* (sigma) pela combinação frontal entre orbitais atômicos que possuem simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear *z*. Essa notação *ó* (sigma) para orbitais moleculares é análoga a *s* para orbitais atômicos e significa que os orbitais possuem simetria cilíndrica. A Figura 10 mostra os Orbitais Moleculares *ó* e os orbitais atômicos que podem formá-los.

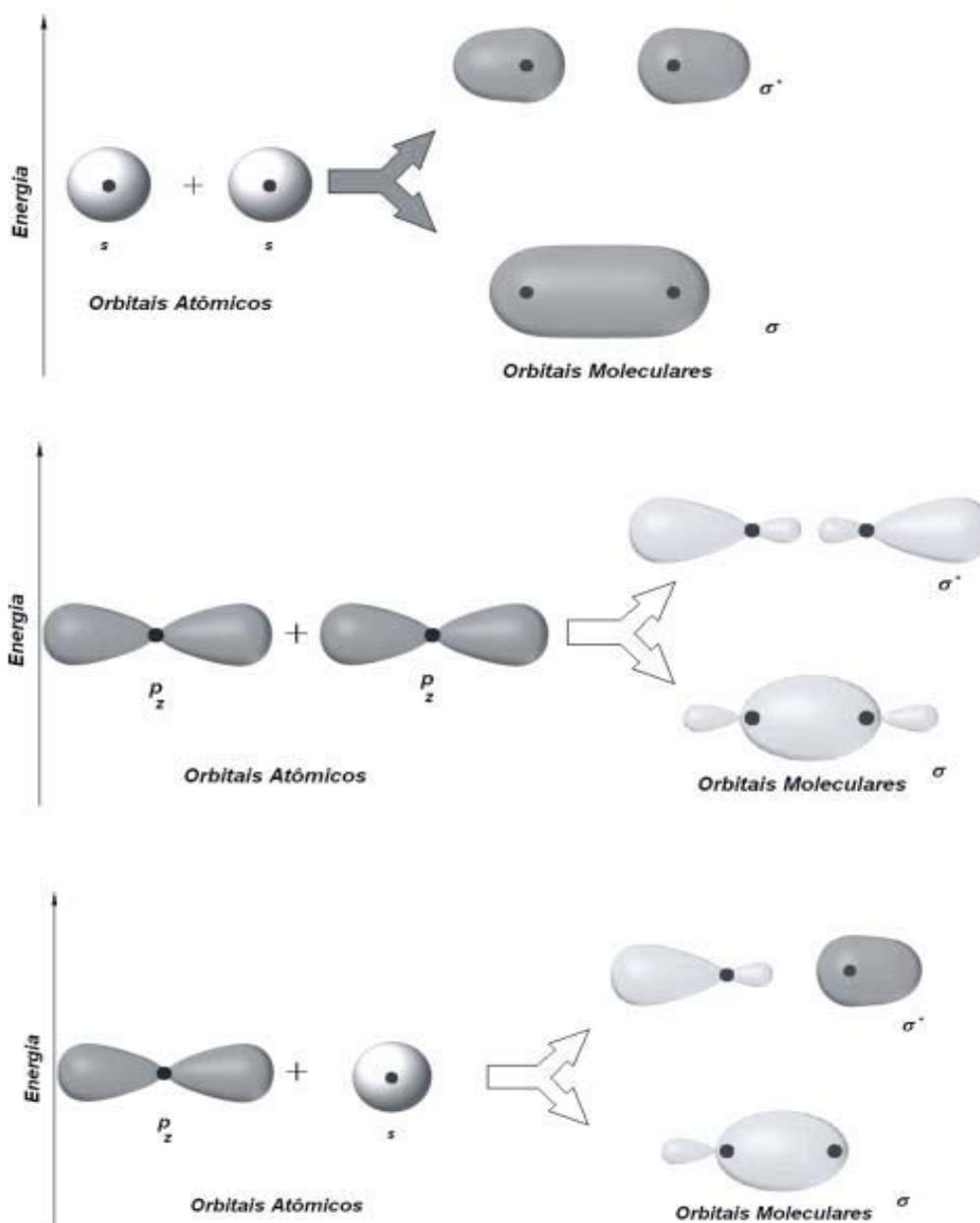



Figura 10: Orbitais Moleculares do tipo ó formados pela combinação de orbitais atômicos com simetria cilíndrica. Combinações do tipo: (a) s—s; (b) $p_z$— $p_z$; (c) s— $p_z$ . (REF 6) (Fonte: Referência 6).

Os outros dois orbitais atômicos $p_x$ e $p_y$, perpendiculares ao eixo de referência *z*, quando combinados formam Orbitais Moleculares do tipo ð (pi). Os Orbitais Moleculares ð possuem o plano nodal ao logo do eixo internuclear da molécula como podemos observar na Figura 11.

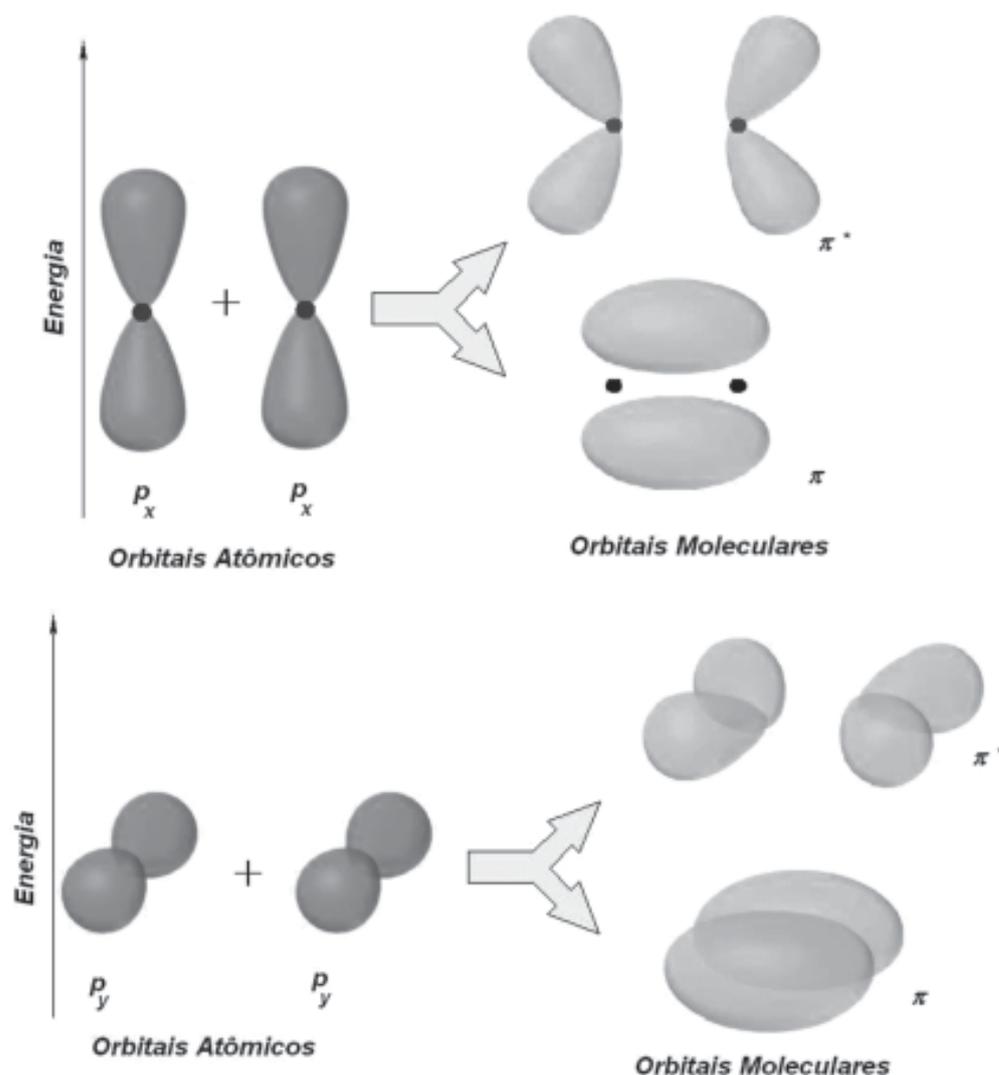



Figura 11: Orbitais Moleculares do tipo ð. Combinações do tipo: (a) $p_x$—$p_x$; (b) $p_y$— $p_y$. (Fonte: Referência 6).

É importante atentarmos que em termos de energia os dois pares de Orbitais Moleculares Ligantes e Antiligantes formados pela combinação dos orbitais $p_x$—$p_x$ e $p_y$—$p_y$ são degenerados.

Particularmente, em discussões de espectroscopia referente a moléculas homonucleares diatômicas, a designação dos Orbitais Moleculares é avaliada de acordo com os respectivos comportamentos sob uma operação de inversão através do centro da molécula. Para realizarmos esta operação de inversão, a princípio devemos marcar um ponto em um dos lados da molécula, traçar uma linha reta cortando o centro da molécula

até um ponto oposto com mesma distância do centro molecular como o anterior. O OM é chamado de *g* (do alemão "*gerade*" = par) caso permaneça idêntico após a operação de inversão, ou seja, o OM continua com a mesma fase após a inversão (não ocorre mudança de sinal da fase). Já a designação *u* (do alemão "un*gerade*" = ímpar) tem origem na mudança de fase do orbital após a operação de inversão (ocorre a mudança de sinal da fase). A Figura 12 ilustra a operação de inversão.

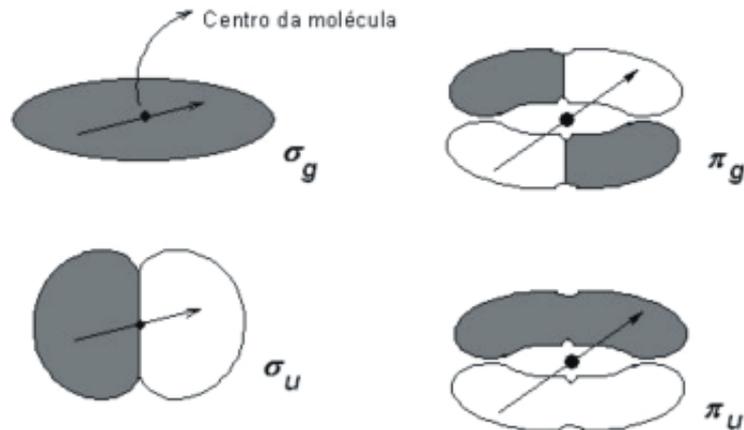



Figura 12: Designação dos Orbitais Moleculares submetidos a operação de inversão (Fonte: Referência 6).

Diante do exposto, podemos perceber que um orbital molecular ligante tipo *ó* é *g*, enquanto o antiligante, $ó^*$, é *u*. Em contra partida, o orbital molecular ligante tipo *ð* é u e o antiligante, $ð^*$, é *g*.

## ORDEM DE LIGAÇÃO

Quando abordamos a Teoria de Lewis definimos a ordem de ligação, OL, como sendo número líquido de pares de elétrons que mantém dois átomos unidos. No entanto, esse conceito aplicado à TOM está representado na equação (5):

**OL = ½ x (nº de elétrons em OM Ligante - n° de elétrons em OM Antiligante)** **(5)**

Para a molécula do $H_2$ (observe a Figura 3) temos a seguinte configuração eletrônica: $(ó_{1s})^2\ (ó^*_{1s})^0$, deste modo a OL para a molécula do $H_2$ é 1 referente a uma ligação simples.No caso da molécula do $He_2$ temos a seguinte configuração: $(ó_{1s})^2\ (ó^*_{1s})^2$. Temos dois elétrons que ocupam um OM ligante e outros dois que ocupam um OM antiligante, nesta situação

o efeito de estabilização do par $(ó_{1s})^2$ é cancelado pelo efeito desestabilizante do par $(ó^*_{1s})^2$, logo a ordem de ligação da molécula de $He_2$ é 0.

Considere agora o íon $He_2^+$, cuja a configuração eletrônica é: $(ó_{1s})^2$ $(ó^*_{1s})^1$. Neste íon, dois elétrons ocupam um OM ligante, enquanto existe um ocupando um OM antiligante. De acordo com a TOM a OL desse íon é 0,5. Isto significa que existe uma fraca ligação química entre os átomos de He no íon $He_2^+$. Vale salientar que o íon $He_2^+$ foi detectado experimentalmente em fase gasosa.

## MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES

Teoria do Orbital Molecular para Moléculas Diatômicas Homonucleares.

Na aula anterior discutirmos as características de dois orbitais de menor energia de moléculas como $H_2$, $He_2^+$ e $H_2^+$. Vimos que quando duas funções de onde de 1s se somam elas contribuem para o aumento da densidade eletrônica entre os dois núcleos. Esta contribuição reduz o potencial coulômbico da molécula, logo o elétron ocupa um orbital molecular ligante. No entanto, quando ocorre à subtração entre as funções de onda *1s* elas se cancelam no espaço internuclear, conseqüentemente é produzido um plano nodal. Ao elevarmos a função de onda do orbital molecular ao quadrado, a densidade de probabilidade resultante é sempre positiva em qualquer lugar do espaço, menos no plano nodal. A ausência de densidade eletrônica na região internuclear provoca um aumento da energia potencial do sistema, logo não há formação de ligação química. Fica claro que a esta última descrição refere-se a um orbital molecular antiligante.

Uma vez que sabemos a diferença na formação dos orbitais moleculares, ligante e antiligante, podemos estender este conhecimento para descrever moléculas diatômicas homonucleares do segundo período da tabela periódica e assim por diante. Inicialmente, devemos ter claro que os orbitais atômicos das camadas internas (orbitais de caroço) são fortemente atraídos pelo núcleo, portanto pouco afetados, mesmo seus átomos estando livres ou participando de uma ligação química. Desta maneira, consideramos que os elétrons que ocupam orbitais de caroço são não-ligantes e focaremos apenas para os elétrons que ocupam os orbitais de valência.

O procedimento para a combinação de funções de onda *2s* é similar ao descrito anteriormente para a molécula do $H_2$, como podemos observar nas equações (6) e (7).

$$\psi = c_A \Phi_{2s}(H_A) + c_B\, \Phi_{2s}(H_B) \quad \textbf{(6)}$$

$$\psi = c_A \Phi_{2s}(H_A) - c_B\, \Phi_{2s}(H_B) \quad \textbf{(7)}$$

A formação desses dois orbitais moleculares, oriundos das funções de onda *2s*, pode ser observado na Figura 13.

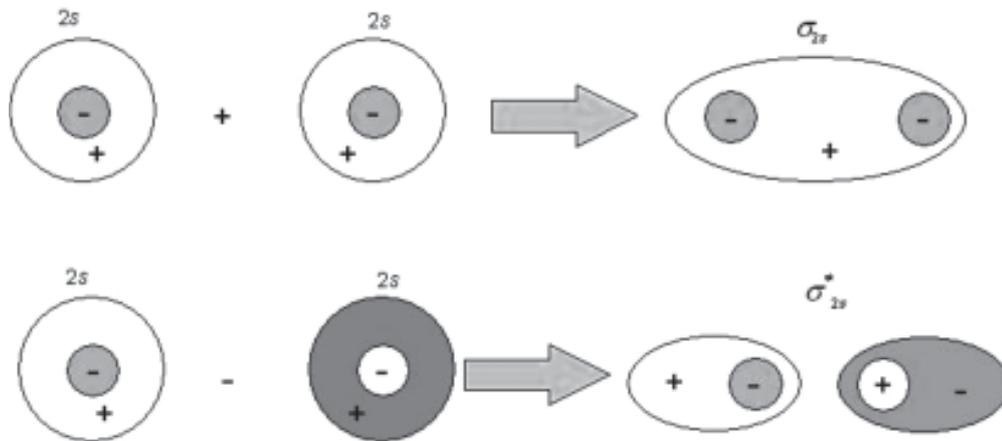



Figura 13: Orbitais Moleculares, Ligante e Antiligante formados pela combinação de orbitais 2s.

Note que os orbitais atômicos *2s* apresentam um plano nodal cercando os núcleos, diferenciando-os dos orbitais *1s*.

Vimos também, que para combinarmos as funções de onda dos orbitais $2p_z$, $2p_x$ e $2p_y$ precisamos levar em consideração suas respectivas simetrias ao redor do eixo *z*. A combinação de um par orbitais atômicos $2p_z$, que possuem simetria cilíndrica, conduz a outro par de orbitais moleculares $ó_{2p}$ e $ó^*_{2p}$. Nas combinações das funções de onda dos orbitais *2p* precisamos ter o cuidado de considerarmos os sinais dos dois lóbulos da função de onda. Na Figura 14 podemos observar a formação dos orbitais moleculares $ó_{2p}$ e $ó^*_{2p}$.

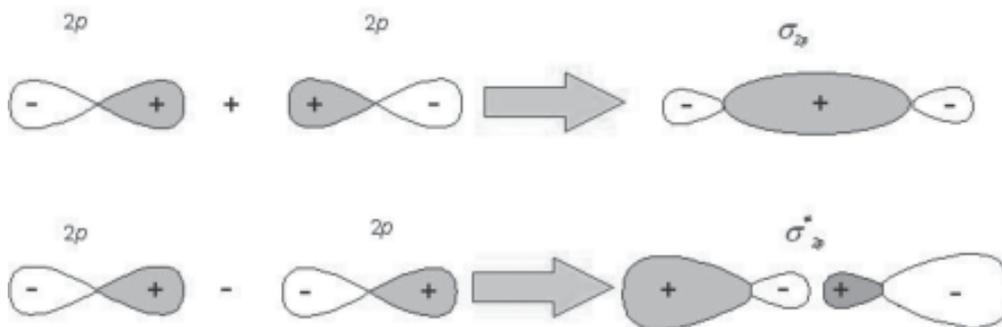



Figura 14: Orbitais Moleculares, Ligante e Antiligante formados pela combinação de orbitais 2p.

Conforme relatado anteriormente, a formação de orbitais moleculares *ð* ocorre da combinação lateral de funções dos orbitais $2p_x$ e $2p_y$. A

representação gráfica da formação dos orbitais moleculares $ð_{2p}$ e $ð^{*}_{2p}$ é mostrado na Figura 15.

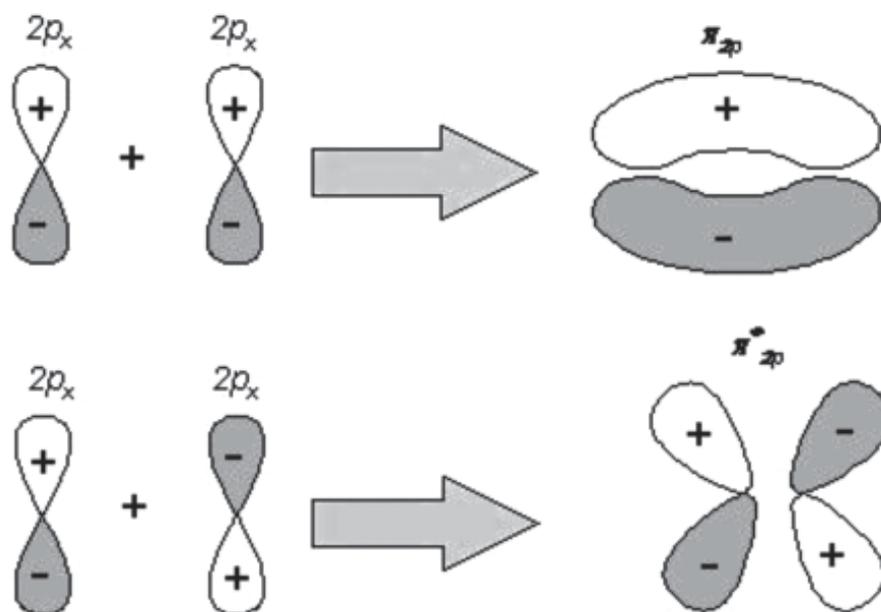



Figura 15: Orbitais Moleculares ð, Ligante e Antiligante, formados pela combinação de orbitais $2p_x$.

O orbital molecular ð ligante possui um plano nodal localizado no plano *xy*, porém na região internuclear existe aumento da densidade eletrônica . Enquanto o orbital molecular ð antiligante possui um plano nodal nos núcleos e outro na região internuclear. Podemos aplicar argumentos análogos para explicar a formação dos orbitais moleculares ð da combinação dos orbitais atômicos $2p_y$.

Resumidamente podemos descrever o procedimento empregado para descrever moléculas diatômicas em termos de orbitais moleculares da seguinte maneira:

- A combinação de N orbitais atômicos , leva a formação de N orbitais moleculares. No segundo período da tabela periódica, N=8
- Os Orbitais são classificados de acordo com a simetria em dois tipos, *ó* e ð.
- Os quatro orbitais ð forma dois pares de orbitais degenerados, ligantes e antiligantes.
- A energia dos orbitais moleculares é fortemente influenciada pelas energias dos orbitais atômicos.

Um aspecto importante está relaciona a ordem crescente de energia dos orbitais moleculares. A descrição quantitativa dessas energias é obtida a partir de experimentos de Espectroscopia Fotoeletrônica e de cálculos computacionais. A Figura 16 mostra um esquema crescente de energia dos orbitais moleculares para algumas moléculas diatômicas homonucleares.

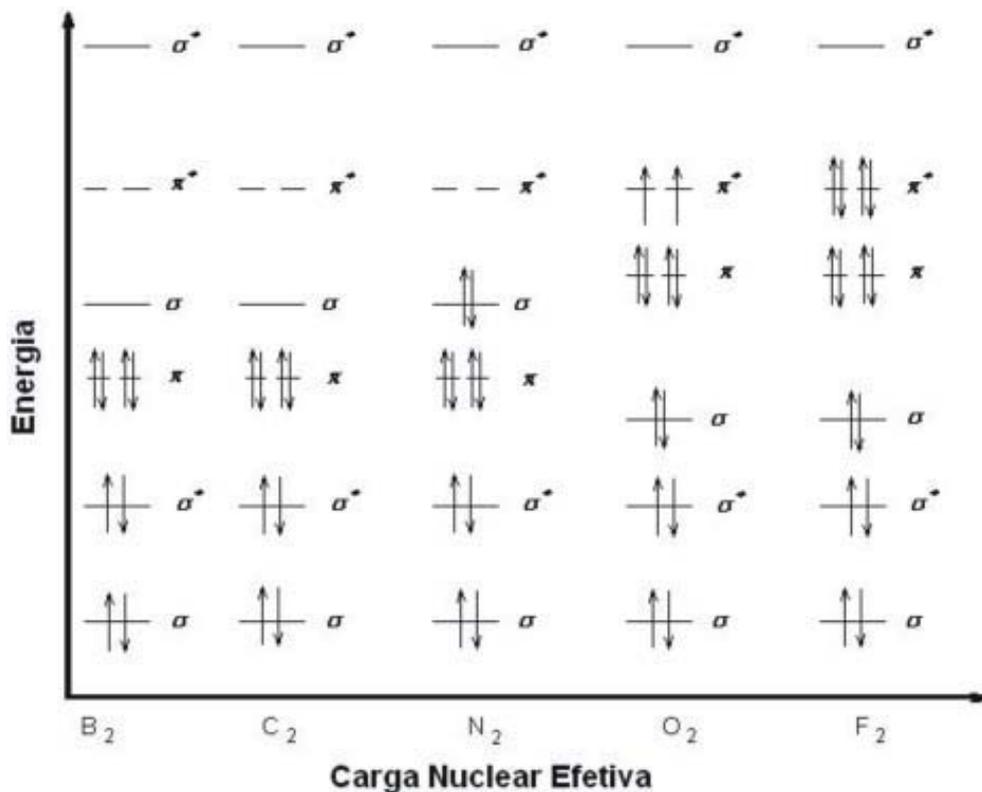



Figura 16: Ordem crescente de energia dos Orbitais Moleculares de moléculas diatômicas homonucleares do segundo período da tabela periódica (Fonte: Referência 2).

Podemos observar que da molécula do $Li_2$ até o $N_2$ temos uma seqüência, em termos de energia, de orbitais moleculares, enquanto nas moléculas do $O_2$ e do $F_2$ ocorre uma inversão na ordem. A partir das energias dos orbitais moleculares mostradas na Figura 16, temos dois padrões de diagrama de energia, Figuras 17.

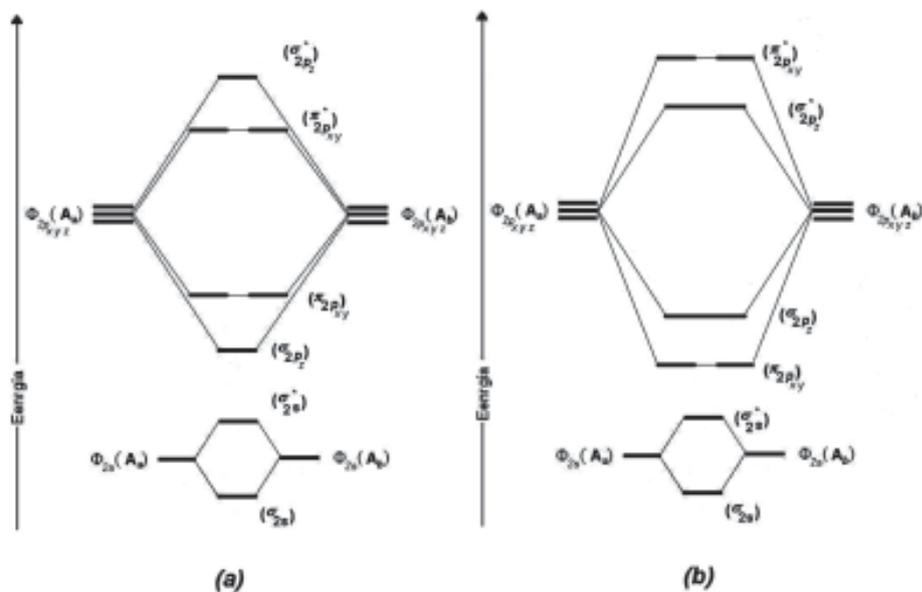
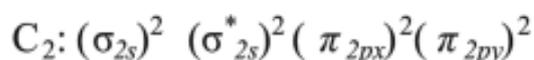



Figura 17: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares de moléculas diatômicas homonucleares. (a): $F_2$ e $O_2$; (b): $Li_2$, $Be_2$, $B_2$, $C_2$ e $N_2$.

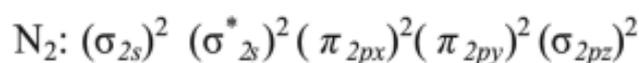
Esta mudança nas energias dos orbitais moleculares, mostrada nas Figuras 16 e 17, ocorre devido ao aumento da separação dos orbitais atômicos *2s* e *2p* ao longo do 2° Período, causado pelo crescimento da carga nuclear efetiva sobre os orbitais de fronteira do $F_2$ e $O_2$. Nas moléculas $Li_2$, $Be_2$, $B_2$, $C_2$ e $N_2$, o orbital *ó*$_{2p}$ fica um pouco acima, em energia, dos orbitais *ð*$_{2p}$. Este comportamento é reflexo da repulsão entre os elétrons que ocupam o orbital *ó*$^{*}_{2s}$, e os elétrons do orbital *ó*$_{2p}$. Esta interação repulsiva causa a elevação da energia do orbital *ó*$_{2p,}$ pois, tanto os elétrons do orbital *ó*$^{*}_{2s}$, quanto os do orbital *ó*$_{2p}$ tendem a ocupar o mesmo lugar no espaço. Esse efeito é minimizado nas moléculas tidas como pesadas, $O_2$ e $F_2$, pois a elevada carga nuclear efetiva dos átomos de flúor e oxigênio atrai os orbitais 2*s* para regiões próximas ao núcleo. Portanto, os elétrons do orbital *ó*$^{*}_{2s}$ não interagem significativamente com os que ocupam o *ó*$_{2p}$.

Diante do que foi discutido, podemos a partir de agora examinar a estrutura eletrônica das moléculas apresentadas acima. A primeira molécula a ser discutida será o $B_2$, dos seus 6 elétrons de valência 4 ocupam os orbitais *ó*$_{2s}$ e *ó*$^{*}_{2s}$ e há somente um elétron em cada orbital *ð*$_{2py}$ e *ð*$_{2px}$. Como são orbitais ligantes, e como em todos os níveis de energia mais baixos os elétrons antiligantes compensam exatamente os elétrons ligantes, a ordem de ligação é 1. (Podemos chamar a ligação de ligação simples, porém é mais adequado consideram como duas meias ligações) Observe que os orbitais *ð*$_{2py}$ e *ð*$_{2px}$ têm igual energia, e assim, os dois elétrons. A base experimental para essa configuração provém das medidas magnéticas: $B_2$ é paramagnético, e as medidas indicam que dois elétrons desemparelhados estão presentes na molécula.

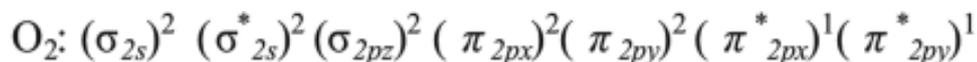
A molécula do $C_2$ tem dois elétrons a mais que a molécula do $B_2$ que são adicionados aos orbitais *ð*$_{2pyy}$ e *ð*$_{2px}$ completando-os. Todos os elétrons estão agora emparelhados logo a molécula do $C_2$ não é diamagnética. A ordem da ligação no $C_2$ é 2, pois existem quatro elétrons ligantes a mais na molécula. A configuração eletrônica da camada de valência para o $C_2$ é mostrada abaixo.

$$C_2: (\sigma_{2s})^2 \ (\sigma^{*}_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2$$

A molécula do $C_2$ apenas foi detectada a altas temperaturas. A temperatura ambiente, o carbono existe principalmente em duas formas sólidas, grafite e diamante, cada um em retículo covalente.

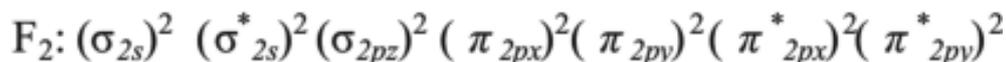
A molécula do $N_2$ tem um conjunto de seis elétrons de ligação que ocupam os orbitais *ð*$_{2px}$, *ð*$_{2py}$ e *ó*$_{2pz}$, dando ao $N_2$ a seguinte configuração:

$$N_2: (\sigma_{2s})^2 \ (\sigma^{*}_{2s})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$$

A ordem de ligação do $N_2$ é igual a 3. As medidas magnéticas confirmam que a molécula do $N_2$ não possui elétrons desemparelhados.

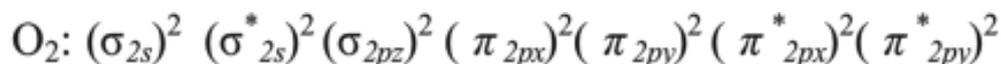
A molécula de $O_2$ possui dois elétrons amais que a molécula de $N_2$ e sua configuração eletrônica da molécula do $O_2$ esta mostrada abaixo

$$O_2: (\sigma_{2s})^2 \ (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\ \pi_{2px})^2 (\ \pi_{2py})^2 (\ \pi^*_{2px})^1 (\ \pi^*_{2py})^1$$

Podemos perceber os dois elétrons que ocupam orbitais antiligantes, contribuem para redução da ordem de ligação de 3, no $N_2$, para 2 no $O_2$. O valor mais baixo da ordem de ligação é consistente com o fato de $O_2$ ter uma energia de ligação menor e uma distância de ligação maior que o $N_2$. Outra contribuição importante da TOM é conseguir mostrar a molécula do $O_2$ é paramagnética, devido a presença de dois elétrons desemparelhado. Sem dúvida este é o grande diferencial da TOM em relação a TLV.

Por fim, a molécula do $F_2$ possui os orbitais ð$^{*}_{2px}$ e ð$^{*}_{2py}$ totalmente preenchido, logo a ordem de ligação é 1. Isto está de acordo com os dados experimentais determinados para a energia e o comprimento da ligação, pois ambos são aqueles esperados para uma ligação simples. Além disso, $F_2$ mostra ser diamagnético, o que é consistente com a ausência de elétrons desemparelhados. A configuração do $F_2$ pode ser observada logo a seguir.

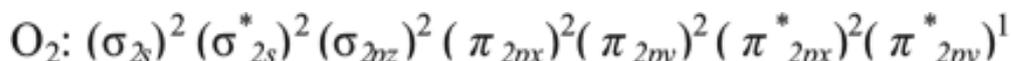
$$F_2: (\sigma_{2s})^2 \ (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\ \pi_{2px})^2 (\ \pi_{2py})^2 (\ \pi^*_{2px})^2 (\ \pi^*_{2py})^2$$

O orbital molecular ocupado mais alto, (HOMO= Highest Occupied Molecular Orbital) é o orbital molecular que de acordo com o princípio de preenchimento é o último a ser ocupado. O LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital), Orbital molecular vazio mais baixo é o próximo orbital molecular de maior energia. Observe a Figura 4, ma molécula do $O_2$ o LUMO é um orbital ó$^{*}_{2p}$ e seu HOMO é um orbital do tipo ð$_{2p}$. Na molécula do $B_2$ o HOMO é um orbital ð$_{2p,}$ enquanto seu HOMO é ó$_{2p}$.

Exemplo: Escreva configuração eletrônica do estado fundamental, identifique se é diamagnética ou paramagnética e calcule a ordem de ligação das seguintes moléculas: a) peróxido, $O_2^{2-}$; b) superóxido, $O_2^{-}$.
Solução: A molécula do $O_2$ possui 12 elétrons de valência, logo a molécula do peróxido possui 2 elétrons a mais. Desta forma a configuração eletrônica do peróxido é:

$$O_2: (\sigma_{2s})^2 \ (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\ \pi_{2px})^2 (\ \pi_{2py})^2 (\ \pi^*_{2px})^2 (\ \pi^*_{2py})^2$$

Os dois elétrons a mais devem ocupar os orbitais antiligantes ð$^{*}_{2px}$ e ð$^{*}_{2py}$ logo a ordem de ligação da molécula do $O_2^{2-}$ é igual 1. Além disso, como

não á elétrons desemparelhados a molécula do peróxido é diamagnética.

A molécula do superóxido tem 1 elétron amais que a molécula do $O_2$ logo sua configuração eletrônica é:

$$O_2: (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^2 (\pi^*_{2py})^1$$

A OL é 1,5 indicando a presença de 1 ligação simples e outra semi-ligação. A molécula do $O_2^-$ é paramagnética pois possui 1 elétron desemparelhado.

3.1. Teoria do Orbital Molecular para Moléculas Diatômicas Heteronucleares.

A TOM, para moléculas diatômicas heteronucleares, apresenta as aspectos diferencias daqueles discutidos em moléculas diatômicas homonucleares, pois a contribuição dos orbitais atômicos é desigual em moléculas heteronucleares. A forma de um orbital molecular de uma molécula diatômica heteronuclear pode ser observado na equação (8).

$$\psi = c_A \Phi_{2s}(\mathrm{A}) + c_B\, \Phi_{2s}(\mathrm{B}) \qquad (8)$$

Podemos observar que a descrição similar ao das moléculas homonucleares, no entanto as contribuições de cada orbital atômico para formação do orbital molecular são diferentes, ou seja, $c_A \neq c_B$. Se $(c_A)^2$ é maior que $(c_B)^2$ temos que o orbital molecular formado tem uma maior contribuição do orbital atômico do átomo A. Conseqüentemente, o elétron que ocupa o orbital molecular tem maior probabilidade de ser encontrado próximo ao átomo A, ou seja, uma molécula diatômica heteronuclear é polar. A Figura 18 ilustra o diagrama de energia para uma molécula diatômica heteronuclear.

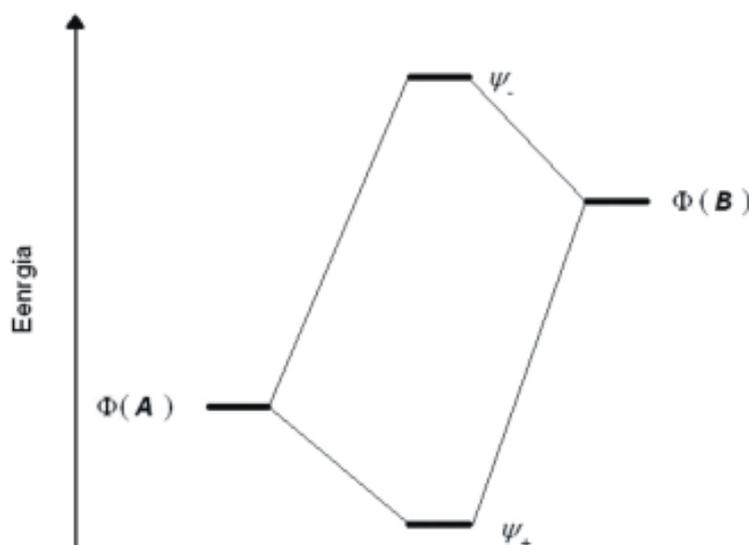



Figura 18: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares de uma hipotética molécula diatômicas heteronuclear. O orbital ligante $ø_+$ tem maior contribuição do átomo mais eletronegativo A, enquanto o orbital antiligante $ø_-$ tem maior caráter do átomo B.

Normalmente, a contribuição para o orbital molecular ligante é proveniente do átomo mais eletronegativo e o átomo menos eletronegativo normalmente contribui mais para formação do orbital molecular antiligante. Podemos perceber que a diferença de eletronegatividade entre os átomos define o grau de contribuição de cada um para formação dos orbitais moleculares. Em geral, átomos eletronegativos possuem os orbitais atômicos de menor energia, pois estes se encontram mais próximos ao núcleo.

Discutimos anteriormente que a diferença de energia entre orbitais atômicos é um fator importante para construção de orbitais moleculares, pois à medida que a diferença de energia dos orbitais atômicos aumenta, menor será o grau de interação dos orbitais atômicos. Contudo, não podemos generalizar que as ligações químicas em uma molécula do tipo A–B são mais fraca que em uma molécula A–A, pois fatores como tamanho do orbital e a distância de aproximação também são importantes.

Vamos usar como exemplo a molécula do ácido fluorídrico, HF. Na Figura 19 está exposto o diagrama de energia dos orbitais moleculares do HF.

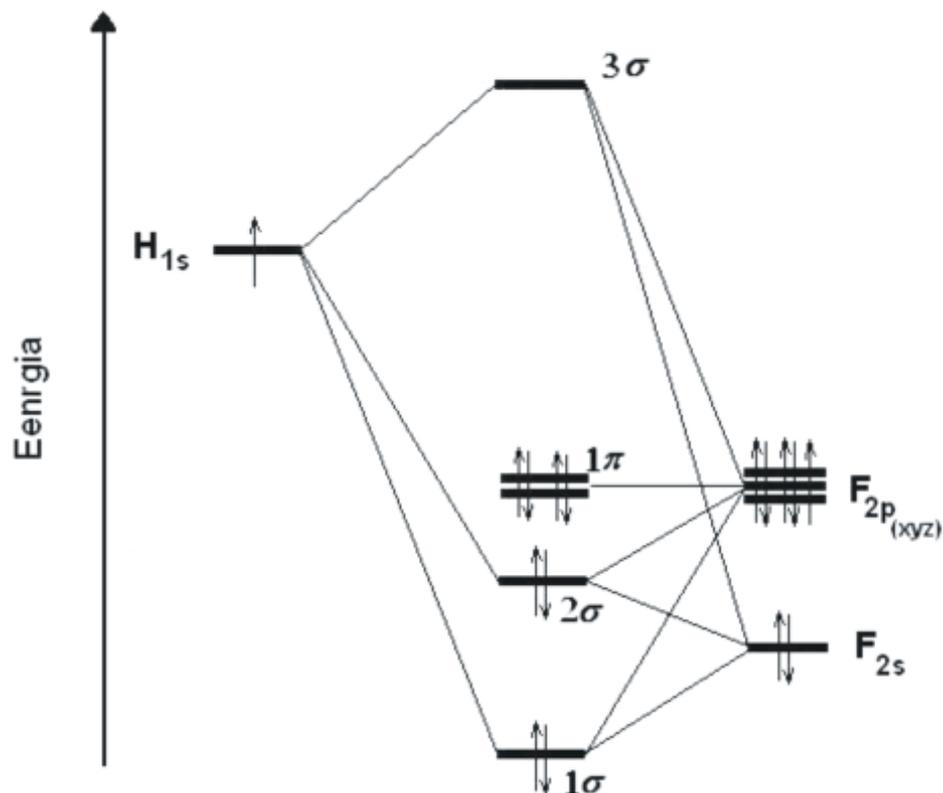



Figura 19: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares para a molécula do HF.

Podemos observar na Figura 19 que o orbital 1*ó* tem caráter predominante do orbital atômico 2*s*. O orbital molecular 2*ó* é em grande parte antiligante e está confinado mais próximo ao átomo de flúor. Os 4 elé-

trons que ocupam os orbitais 1ð são denominados como não-ligantes, pois exclusivos do átomo flúor. Orbital 3ó tem alto grau do orbital atômico do átomo de hidrogênio 1s e devido a sua elevada energia trata-se de um orbital molecular antiligante. Desta maneira a configuração eletrônica do HF é:

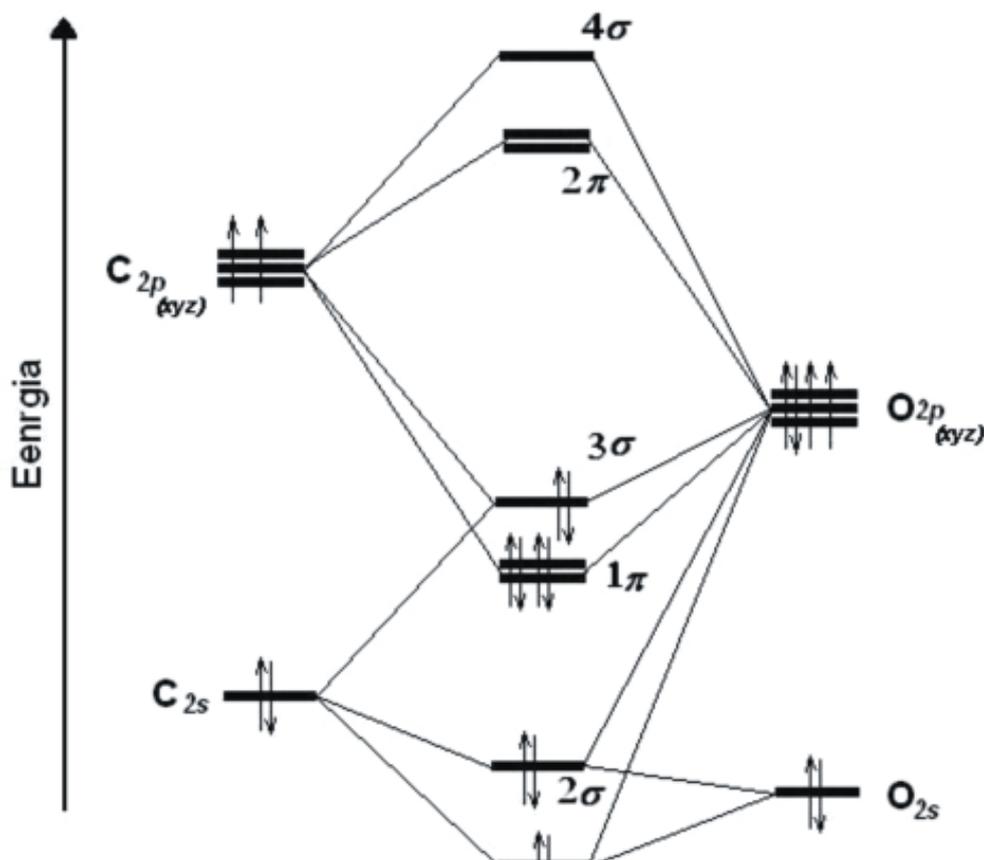



Figura 19: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares para a molécula do HF.

A ordem de ligação do CO é igual 3, configurando uma tripla ligação. Também podemos identificar na Figura 18 que o HOMO do CO está localizado no orbital 3*ó,* o qual em grande parte é devido ao par isolado de elétrons não–ligante no átomo de carbono. O LUMO consiste no par degenerado de orbitais *ð* antiligantes (2*ð*). Essa combinação de orbitais de fronteira na molécula do CO é importante. Veremos em discussões futuras que este arranjo de orbitais explica a formação de ligações coordenadas entre o CO e metais de transição, onde o par de elétrons que ocupa o HOMO participa da formação de uma ligação *ó* enquanto o LUMO atua como receptor de elétrons *ð* do átomo metálico.

## CONCLUSÃO

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:
- descrever a RPECV;
- correlacionar a RPECV com o princípio de Pauli;
- identificar a geometria molecular de moléculas simples;
- avaliar o efeito dos pares não ligantes nos ângulos de ligações;
- descrever as principais características da TOM;
- reconhecer que os OM são formados pela combinação de OAs com mesma simetria e energia semelhante;
- distinguir como se formam ligações sigma (σ) e pi (π);
- definir Ordem de Ligação e suas implicações na previsão de moléculas;
- descrever a TOM para moléculas diatômicas homonucleares;
- avaliar o efeito das propriedades periódicas na energia dos orbitais moleculares;
- estimas propriedades diamagnéticas e paramagnéticas de algumas moléculas.
- descrever a TOM para moléculas diatômicas heteronucleares;
- avaliar a diferença de energia dos orbitais moleculares em moléculas diatômicas heteronucleares.

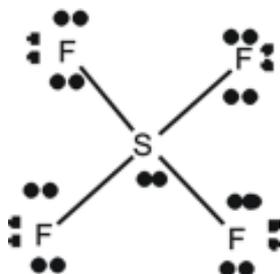
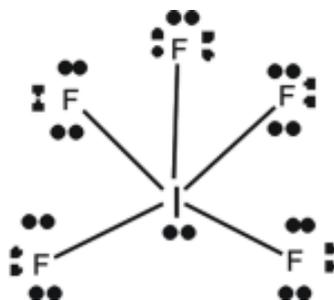
## RESUMO

Nesta aula abordamos a RPECV e correlacionamos às influências do princípio de Pauli e da repulsão eletrostática sobre a o arranjo espacial dos pares de elétrons. Baseado nisso prevemos a geometria de alguns tipos de moléculas.

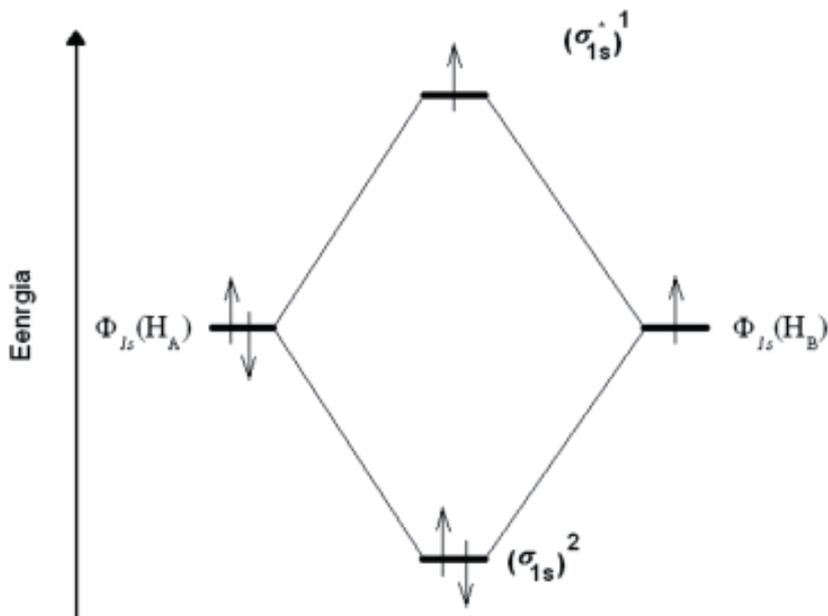
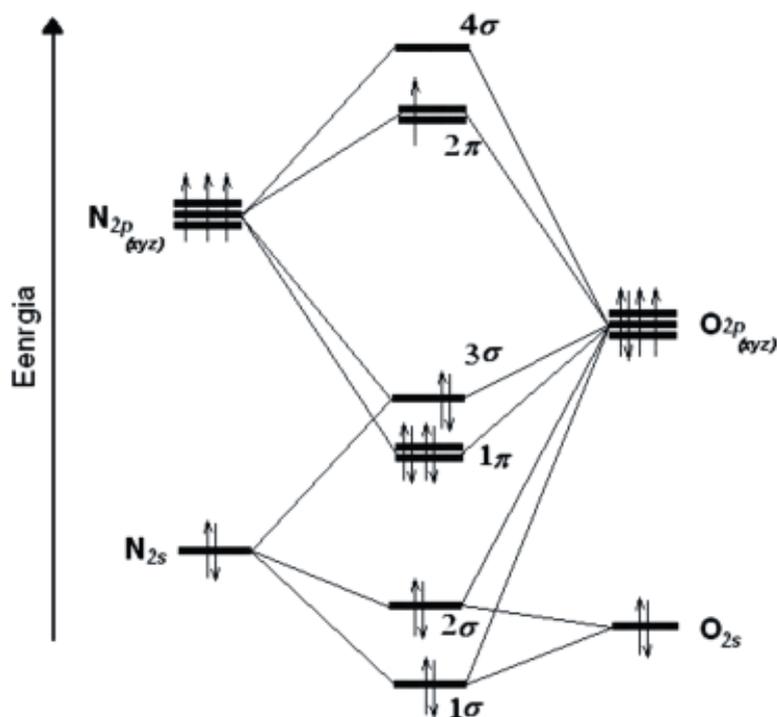
Também abordamos os aspectos Teoria do Orbital Molecular. Dentro deste contexto enfatizamos: A contribuição da mecânica quântica para explicar a ligação covalente; Como são formados os Orbitais Moleculares; Como a simetria dos Orbitais Atômicos influencia na formação dos OM; Os tipos de Orbitais Moleculares; Diagrama de Energia; Ordem de Ligação.

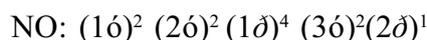
Na teoria do orbital molecular enfatizamos: A TOM aplicada a moléculas diatômicas homonucleares; O efeito da carga nuclear efetiva na energia dos orbitais atômicos; Configuração eletrônica de moléculas diatômicas homonucleares leves e pesadas; Definimos ordem de ligação Além disso abordamos a TOM aplicada a moléculas diatômicas heteronucleares; Avaliamos o efeito da eletronegatividade na energia dos orbitais moleculares; Definimos orbitais HOMO e LUMO.

## ATIVIDADES

1. Use o modelo RPECV para predizer a geometria das moléculas (a) $SF_4$ e (b) $IF_5$.
Solução:
Desenhe as estruturas de Lewis das moléculas e determine o número de domínios de elétrons. (a)A estrutura de Lewis do $SF_4$:

O enxofre possui 5 regiões de domínio de elétrons, sendo que 4 estão na ligação S-F e uma é referente ao par não compartilhado. Dá a tabela 1 temos que a geometria do $SF_4$ é tetraédrica irregular ou gangorra.
(b) Seguindo o mesmo raciocínio para a molécula do $IF_{5.}$
O iodo possui 6 regiões de domínio de elétrons, sendo 5 ligantes e um de par isolado, portanto a geometria para o $IF_5$ é piramidal quadrada.

2. Escreva a configuração eletrônica do íon $H_2^-$ de acordo com a TOM, desenhe o diagrama de energia e determine a ordem de ligação da molécula.
Solução:
*A* princípio, determine o número de elétrons de valência de cada átomo e acomode esse elétrons no diagrama de orbitais moleculares semelhante ao mostrado na figura 8. Como existem três elétrons devido a carga negativa, facilmente percebemos que configuração para o ânion $H_2^-$ e semelhante a mostrada para a molécula do $He_2^+$. Logo temos:

Configuração do $H_2^- \rightarrow (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^1$.

Fazendo a distribuição dos três elétrons no diagrama de energia temos:

Finalmente aplicando o n° de elétrons oriundo da configuração eletrônica do $H_2^-$ à equação (5) determinamos que a ordem de ligação é 0,5. Logo podemos afirmar que o ânion $H_2^-$ pode existir em condições experimentais especiais.
3. Escreva a configuração eletrônica do composto NO e determine se ele é diamagnético ou para magnético. Admita que o diagrama de energia dos orbitais moleculares do NO é semelhante ao CO.
Solução: A molécula do NO tem ao todo 11 elétrons a serem distribuídos nos orbitais moleculares. Distribuindo os 11 elétrons no diagrama de energia temos:

A configuração eletrônica do NO é:

NO: (1ó)$^2$ (2ó)$^2$ (1ð)$^4$ (3ó)$^2$(2ð)$^1$

A ordem de ligação da molecular do NO é 2,5. Isto indica que a molécula do NO tem duas e meia ligações. Esse diagrama nos permite observar que o elétron desemparelhado tem maior caráter nitrogênio, consequentemente a molécula de paramagnética.

## AUTO-AVALIAÇÃO

1. Preveja a geometria e a distribuição espacial da região do domínio de elétrons para as moléculas: (a) $ClF_3$; (b) $ICl_4^-$; (c) $PF_6^-$; (d) $NH_4^+$; (e) $N_3^-$; (f) $CO_2$; (g) HCN; (h) $BrF_3$; (i) $ClO_4^-$.
2. O metano, $CH_4$, e o íon perclorato, $ClO_4^-$, são descritos como tetraédricos. O que você poderia relatar em relação aos ângulos de ligação dessas moléculas.
3. Preveja a geometria e determine o número e os tipos de regiões de domínio de elétrons para as seguintes moléculas: (a) $AB_1E_o$; (b) $AB_2E_2$; (c) $AB_3E_1$; (d) $AB_6E_1$; (e) $AB_4E_1$; (f) $AB_0E_4$; (g) $AB_1E_4$; (h) $AB_2E_0$; (i) $AB_7E_1$; (j) $AB_0E_0$. Justifique sua resposta.
4. Mostre configuração eletrônica do íon $H_2^+$ desenhe o diagrama de energia e compare a OL com desse íon com $He_2^+$, $H_2^-$. Podemos esperar que o íon $H_2^+$ exista? A ligação química H—H é mais forte ou mais fraca no $H_2^+$ em comparação com o $H_2$? Justifique a sua resposta.
5. Considere da molécula do $Li_2$. Justifique o motivo da interação dos orbitais 1s e 2s, apesar de possuírem a mesma simetria, pode ser desprezada. Desenhe o diagrama de energia para a molécula do $Li_2$ considerando apenas a camada de valência. O último elétron deve ocupar um orbital do tipo *u* ou *g*? Justifique a sua resposta.
6. De forma aproximada trace uma linha horizontal e coloque dois pontos para representar os átomos A e B. Desenhe um esboço das funções de onda $Ø^2$1s centrada em A e B. Onde está localizada a região de maior e menor probabilidade do elétron ser encontrado? Estas regiões têm algum significado para formação da ligação química? Justifique a sua resposta.
7. Escreva a configuração eletrônica do estado fundamental das seguintes possíveis moléculas. Qual seria a natureza da ligação química?
a) $Be_2$
b) $N_2^{2-}$
c) $Ne_2$
d) $Ne_2^+$
8. As energias de dissociação $D_o$ do $O_2$ e $O_2^+$ são 493,6 e 642,9 kJ/mol respectivamente. Descreva o tipo de ligação esperada para cada um. Estime se o valor da energia de dissociação na molécula do $N_2^+$ é maio ou menor que no $N_2$.

9. Considere as configurações do estado fundamental para as moléculas diatômicas homonucleares do $Li_2$ ao $Ne_2$, e faça uma correlação com as seguintes características:
I. Ligação tripla;
II. Ligação *ð*
III. Ligação simples sigma *ó*.
IV. Paramagnética
V. Diamagnética
VI. Ligação dupla

Use o diagrama de energia do HF para predizer a configuração eletrônica doas espécies $OH^-$, $OH^+$, OH (radical).

## PRÓXIMA AULA

Química dos elementos e compostos dos Grupos 15/V e 16/VI.

## REFERÊNCIAS

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4 ed. São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2 ed. Oxford, Oxford University Press. 1994.
BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora Edgard Blücher, 1997.
ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Editora Bookman, 2006.
BROWN, T. L. et al. **Chemistry:** the central science. 11 ed. Pearson Education Ltd. 2009.